

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

09.9.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 9月30日

出願番号
Application Number: 特願2003-339317
[ST. 10/C]: [JP2003-339317]

出願人
Applicant(s): 株式会社日鉱マテリアルズ

04 NOV 2004

PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川

洋

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 TU150929B1
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C23C 15/00
【発明者】
【住所又は居所】 茨城県北茨城市華川町臼場187番地4 株式会社日鉱マテリアルズ磯原工場内
【氏名】 新藤 裕一郎
【発明者】
【住所又は居所】 茨城県北茨城市華川町臼場187番地4 株式会社日鉱マテリアルズ磯原工場内
【氏名】 竹本 幸一
【特許出願人】
【識別番号】 591007860
【氏名又は名称】 株式会社日鉱マテリアルズ
【代理人】
【識別番号】 100093296
【弁理士】
【氏名又は名称】 小越 勇
【電話番号】 0357771662
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 064194
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9907962

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

C、C1、Sの合計含有量が100wtppm以下であることを特徴とする高純度酸化亜鉛粉末、同スパッタリングターゲット及び同薄膜。

【請求項2】

不純物であるPb含有量が5wtppm未満であることを特徴とする高純度酸化亜鉛粉末、同ターゲット及び同薄膜。

【請求項3】

不純物であるPb含有量が5wtppm未満であることを特徴とする請求項1記載の高純度酸化亜鉛粉末、同スパッタリングターゲット及び同薄膜。

【請求項4】

C及びO以外のガス成分を除いた不純物の合計量が10wtppm未満であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の高純度酸化亜鉛粉末、同スパッタリングターゲット及び同薄膜。

【請求項5】

結晶粒径が100μm以下であり、純度が5N以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の高純度酸化亜鉛粉末、同スパッタリングターゲット及び同薄膜。

【請求項6】

Mg、Alがそれぞれ1wtppm以下であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の高純度酸化亜鉛粉末、同スパッタリングターゲット及び同薄膜。

【請求項7】

Zn含有スクラップ等の原料を酸浸出又は電解抽出し、これを溶媒抽出した後、さらに活性炭処理して不純物を除去し、次にこの不純物を除去した溶液をアルカリ溶液で中和して水酸化亜鉛を得、さらにこの水酸化亜鉛を焼成して酸化亜鉛とすることを特徴とする高純度酸化亜鉛粉末の製造方法。

【請求項8】

酸化亜鉛粉の粒径が0.1～100μmであることを特徴とする請求項7記載の高純度酸化亜鉛粉末の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】高純度酸化亜鉛粉末及びその製造方法並びに高純度酸化亜鉛ターゲット及び高純度酸化亜鉛薄膜

【技術分野】

【0001】

この発明は、高純度酸化亜鉛粉末及びその製造方法並びにこの高純度酸化亜鉛粉末を焼成して得たスパッタリングターゲット及びこのターゲットを使用してスパッタリングすることにより形成した高純度酸化亜鉛薄膜に関する。

【背景技術】

【0002】

酸化亜鉛 (ZnO) は白色の粉末であり、亜鉛華又は亜鉛白ともよばれており、六方晶系結晶を持つ粉末である。

この酸化亜鉛は、白色顔料としてペイント、絵の具などの使用されているが、その他医薬品又は化粧品として用いられる。また、最近では半導体装置等の電子部品への薄膜を形成するスパッタリング用ターゲット材として使用されるようになってきた。

一般に市販されている酸化亜鉛は純度 95 ~ 99.9 wt % レベルのものであり、これをさらに高純度化し、4 N ~ 5 N レベル以上にすることが必要である。特に、C、Cl、S はそれぞれ炭化物、塩化物、硫化物を Zn と形成するという理由から十分に低減する必要がある。

【0003】

従来の技術として、 Zn 含有ダストからの Zn の回収方法があり、この方法は Fe 及び Pb を含む Zn 含有ダストを硫酸水溶液で浸出し、D2EHPA で溶媒抽出するというものである。この技術は、Fe については、除去効果はあるが、Pb、Si、Al は十分に除去できていないという問題がある（例えば、特許文献 1 及び 2 参照）。

【0004】

また、亜鉛塩を含む水溶液をアルカリ中和剤で中和することにより液中で直接酸化亜鉛を生成させる酸化亜鉛の湿式生成法が開示されている（特許文献 3 参照）。しかし、C、Cl、S 及び Pb の除去については特に明示されるところがなく、同様に C、Cl、S 及び Pb の存在を是認しているものであると推測される。

一方、6 N レベルの高純度亜鉛が存在するので、それを酸化して高純度酸化亜鉛とする手法も考えられる。しかし、この場合はとてつもなく高価になり、工業的な製造とは言えない。

【特許文献 1】特開昭59-116339号公報

【特許文献 2】特開昭59-126729号公報

【特許文献 3】特開昭53-116296号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、 Zn を含有する原料を酸浸出あるいは電解抽出し、これを溶媒抽出と活性炭処理を用いて、低コストで不純物、特に C、Cl、S 及び Pb 不純物等を効率的に除去した高純度酸化亜鉛及びその製造方法及びこれを焼成して得たターゲット並びにスパッタリングによって得られる高純度酸化亜鉛薄膜を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、

- 1) C、Cl、S の合計含有量が 100 wt ppm 以下であることを特徴とする高純度酸化亜鉛粉末、同スパッタリングターゲット及び同薄膜。
- 2) 不純物である Pb 含有量が 5 wt ppm 未満であることを特徴とする高純度酸化亜鉛粉末、同ターゲット及び同薄膜。
- 3) 不純物である Pb 含有量が 5 wt ppm 未満であることを特徴とする前記 1 記載の高

純度酸化亜鉛粉末、同スパッタリングターゲット及び同薄膜。

4) C及びO以外のガス成分を除いた不純物の合計量が10wtppm未満であることを特徴とする前記1～3のいずれかに記載の高純度酸化亜鉛粉末、同スパッタリングターゲット及び同薄膜。

5) 結晶粒径が100μm以下であり、純度が5N以上であることを特徴とする前記1～4のいずれかに記載の高純度酸化亜鉛粉末、同スパッタリングターゲット及び同薄膜。

6) Mg、Alがそれぞれ1wtppm以下であることを特徴とする前記1～5のいずれかに記載の高純度酸化亜鉛粉末、同スパッタリングターゲット及び同薄膜。

7) Zn含有スクラップ等の原料を酸浸出又は電解抽出し、これを溶媒抽出した後、さらに活性炭処理して不純物を除去し、次にこの不純物を除去した溶液をアルカリ溶液で中和して水酸化亜鉛を得、さらにこの水酸化亜鉛を焼成して酸化亜鉛とすることを特徴とする高純度酸化亜鉛粉末の製造方法。

8) 酸化亜鉛粉の粒径が0.1～100μmであることを特徴とする前記7記載の高純度酸化亜鉛粉末の製造方法。

を提供する。

【発明の効果】

【0007】

本発明は、純度90～99.9wt%レベルの亜鉛含有原料を、酸による溶解と、その後の溶媒抽出及び活性炭処理により、不純物を効率的に除去し、低コストで高純度酸化亜鉛を製造できるという優れた効果を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

亜鉛含有原料の分析値の例を表1に示す。表1に示すように、この原料には、Pb、Feが100wtppm以上、Cu、Cd、Th、Mg、Na、B、Liが10～80wtppm程度、Ni、Co、Sn、Sb、W、Mo、Ga、Co等の不純物がそれぞれ1～10wtppm程度、さらにガス成分のN、C、Cl、S、Pが50wtppm～3wt%程度含有されている。

【0009】

【表1】

w t ppm

不純物元素	原 料	実施例1	実施例2	実施例3
P b	100	<0.1	0.2	0.5
F e	115	<0.1	<0.1	0.3
C r	8	<0.1	<0.1	0.1
N i	6	<0.1	<0.1	<0.1
C u	10	<0.1	<0.1	<0.1
A l	5	0.3	<0.1	<0.1
C d	20	0.2	<0.1	<0.1
S n	5	0.3	<0.1	<0.1
S b	1	<0.1	<0.1	<0.1
W	1	<0.1	<0.1	<0.1
T i	35	0.1	0.2	0.7
M o	2	<0.1	<0.1	<0.1
G a	1	<0.1	<0.1	<0.1
C o	3	<0.1	<0.1	<0.1
M n	1	<0.1	<0.1	<0.1
T i	4	<0.1	0.3	<0.1
K	5	<0.1	0.3	<0.1
M g	13	<0.1	0.2	<0.1
N a	80	<0.1	0.2	<0.1
B	10	<0.1	0.2	<0.1
L i	50	<0.1	0.2	<0.1
N	2000	100	70	300
C	1%	50	80	30
C l	500	3	10	30
S	3%	8	20	50
P	50	<0.1	<0.1	<0.1
アーティクルレベル		5個	7個	10個

【0010】

上記のように、特に半導体装置等の電子部品へのスパッタリング用ターゲット及び薄膜として使用する場合には、純度99.99wt%以上の高純度の酸化亜鉛が必要となるが、特にC、Cl、Sはそれぞれ炭化物、塩化物、硫化物をZnと形成するということから問題があるので、低減する必要がある。

また、ZnOの特性に悪影響を及ぼすことから、C及びO以外のガス成分を除いた不純物の合計量を10wtppm未満とすることが望ましい。

さらに、Pbは、電気移動度を低下させて、ZnOに悪影響を及ぼすためPbの含有量を5wtppm以下とすること、MgとAlはZnよりも酸化力が強く、ZnOの酸素を奪い酸素欠損をつくるということから、MgとAlの含有量をそれぞれ1wtppm以下とすることが望ましい。

【0011】

この亜鉛含有原料を、酸を使用して室温で溶解し、その後溶媒抽出及び活性炭処理して、有機物、異物等の不純物及びPb等の前記不純物を除去する。溶媒としては、D2EHPA(D2エチルヘキシルフォスフォリックアシド)を用いることができる。

酸溶解に際しては、亜鉛を溶かす酸であればどのような酸であっても良い。一例として、例えば硝酸で酸浸出することができる。あるいは電解によって溶かしても良い。

この後、アルカリ溶液で中和して高純度水酸化亜鉛($Zn(OH)_2$)を得る。アルカリ溶液としては、特に水酸化アンモニウムを使用することが望ましい。水酸化ナトリウム、水酸化カリウムを用いた場合には、それぞれNa、Kが高濃度に酸化亜鉛に混入するので好ましくない。

【0012】

このようにして得た水酸化亜鉛を100～500°Cで焼成して、0.1～100μmの酸化亜鉛(ZnO)粉末を得る。以上の工程によって、各種不純物は、ガス成分を除き、それぞれ1ppm又は0.1ppm以下に減少し、5Nレベル以上の高純度酸化亜鉛が得られる。上記本発明の、高純度酸化亜鉛の製造方法のフローを図1に示す。

【0013】

この酸化亜鉛粉末は、さらにホットプレスしてスパッタリングターゲットとする。ホットプレスの条件の一例として、酸素雰囲気中で、例えば1200°C×5hrで行うことができる。

さらにこのターゲットを酸化雰囲気中でスパッタリングして高純度酸化亜鉛の薄膜を得ることができる。

【実施例】**【0014】**

次に、本発明の実施例について説明する。なお、本実施例はあくまで一例であり、この例に制限されるものではない。すなわち、本発明の技術思想の範囲内で、実施例以外の態様あるいは変形を全て包含するものである。

【0015】**(実施例1)**

表1に示す不純物を含有する亜鉛含有率90wt%レベルの原料100gを硝酸10%の酸1Lで酸浸出し、亜鉛濃度90g/Lの溶液を得た。

次に、これをD2EHPAで溶媒抽出した。これをさらに活性炭処理して有機物及びPb等の不純物を除去した。その後、NH₄OHで中和して高純度水酸化亜鉛($Zn(OH)_2$)を得た。

これをさらに200°Cで焼成し、平均粒径10μmの高純度酸化亜鉛(ZnO)粉末を得た。高純度酸化亜鉛の不純物の分析結果を、表1に示す。

【0016】

この表1に示す通り、表1に示す各種不純物は、ガス成分を除き、それぞれ1wtppm又は0.1wtppm以下に減少し、5Nレベル以上の高純度酸化亜鉛粉末が得られた。本発明の実施例1に示す過工程により、著しい純度向上が確認できた。

この高純度酸化亜鉛粉末を用いて、さらに1200°C、5hr、酸素ガス5ml/m inの流量下で、ホットプレス焼結することによりスパッタリングターゲットを作製した。このターゲットを使用して、酸素雰囲気中でスパッタリングし、従来に比べ、高純度の酸化亜鉛薄膜を基板上に形成することができた。薄膜上のパーティクルレベルとして、0.2μm以上で5個であった。

原料に含まれる各種不純物は、半導体装置等を製造する場合において、特にきらわれる不純物であり、これらの不純物の低減化は極めて有効である。

【0017】

(実施例2)

実施例1と同様の原料を用いて、pH2の硝酸アンモニウムの溶液で電解を行い、Znを液中に抽出した。これを実施例1と同様な方法で不純物の除去を行った。同様に、不純物分析結果等を表1に示す。

【0018】

(実施例3)

実施例1と同様の原料を用いて、pH2の硝酸アンモニウムの溶液で電解を行い、Znを液中に抽出した。これを実施例1と同様な方法で不純物の除去を行った。同様に、不純物分析結果等を表1に示す。

【0019】

(比較例1)

実施例1と同様の不純物を含有する亜鉛含有率90wt%レベルの原料100gを塩酸10%、過酸化水素10%の酸1Lで酸浸出し、亜鉛濃度90g/Lの溶液を得た。

この液にNH₄OHを添加して中和してpH8とし、水酸化亜鉛(Zn(OH)₂)を得た。

これをさらに200°Cで焼成し、酸化亜鉛(ZnO)粉末を得た。これによる酸化亜鉛の不純物の分析結果を、表2示す。

この表2示す通り、表1に示す各種不純物の多くは殆ど減少しなかった。

【0020】

【表2】

wt ppm

不純物元素	原 料	比較例1	比較例2	比較例3
Pb	100	80	20	<0.1
Fe	115	74	<0.1	<0.1
Cr	8	2	1.7	<0.1
Ni	6	5	4	<0.1
Cu	10	2	1	<0.1
Al	5	4	1	0.3
Cd	20	15	4	0.2
Sn	5	1	1	0.3
Sb	1	<1	<1	<0.1
W	1	<1	<1	<0.1
Tl	35	20	12	0.1
Mo	2	1	<1	<0.1
Ga	1	<1	<1	<0.1
Co	3	1	<1	<0.1
Mn	1	<1	<1	<0.1
Ti	4	2	<1	<0.1
K	5	3	2	0.5
Mg	13	10	7	<0.1
Na	80	70	40	150
B	10	4	1	<0.1
Li	50	40	15	<0.1
N	2000	850	1%	100
C	1%	700	5%	50
Cl	500	400	100	3
S	3%	1%	200	8
P	50	1	50	<0.1
パーティクルレベル		700個	1000個	250個

【0021】

(比較例2)

実施例1と同様の不純物を含有する亜鉛含有率90wt%レベルの原料100gを塩酸10%、過酸化水素10%の酸1Lで酸浸出し、亜鉛濃度90g/Lの溶液を得た。

次に、これをD2EHPAで溶媒抽出し、不純物を除去した。なお、実施例1に示すような活性炭処理は実施していない。この液にNH₄OHを添加して中和してpH8とし、水酸化亜鉛(Zn(OH)₂)を得た。

これをさらに200°Cで焼成し、酸化亜鉛(ZnO)粉末を得た。これによる酸化亜鉛の不純物の分析結果を、表2示す。

この表2示す通り、比較例1よりも純度が向上したが、Pb、Tl、Na、Li、Na、Cl、S、P等の不純物がかなりの程度で含有されており、十分不純物の低減効果はなかった。したがって、実施例1と比較すると活性炭処理が重要であることが分かる。

【0022】

(比較例3)

実施例1と同様の不純物を含有する亜鉛含有率90wt%レベルの原料100gを塩酸10%、過酸化水素10%の酸1Lで酸浸出し、亜鉛濃度90g/Lの溶液を得た。

次に、これをD2EHPAで溶媒抽出した。これをさらに活性炭処理して有機物及びPb等の不純物を除去した。その後、NaOHで中和して高純度水酸化亜鉛(Zn(OH)₂)を得た。

これをさらに200°Cで焼成し、高純度酸化亜鉛(ZnO)粉末を得た。高純度酸化亜鉛の不純物の分析結果を、表2に示す。

表2に示すように、Na、Kを除く不純物は実施例1と同等の純度の酸化亜鉛が得られた。特にNaの増加は、NaOHで中和したことによるものであり、中和剤としてはアンモニア水を使用することが重要であることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0023】

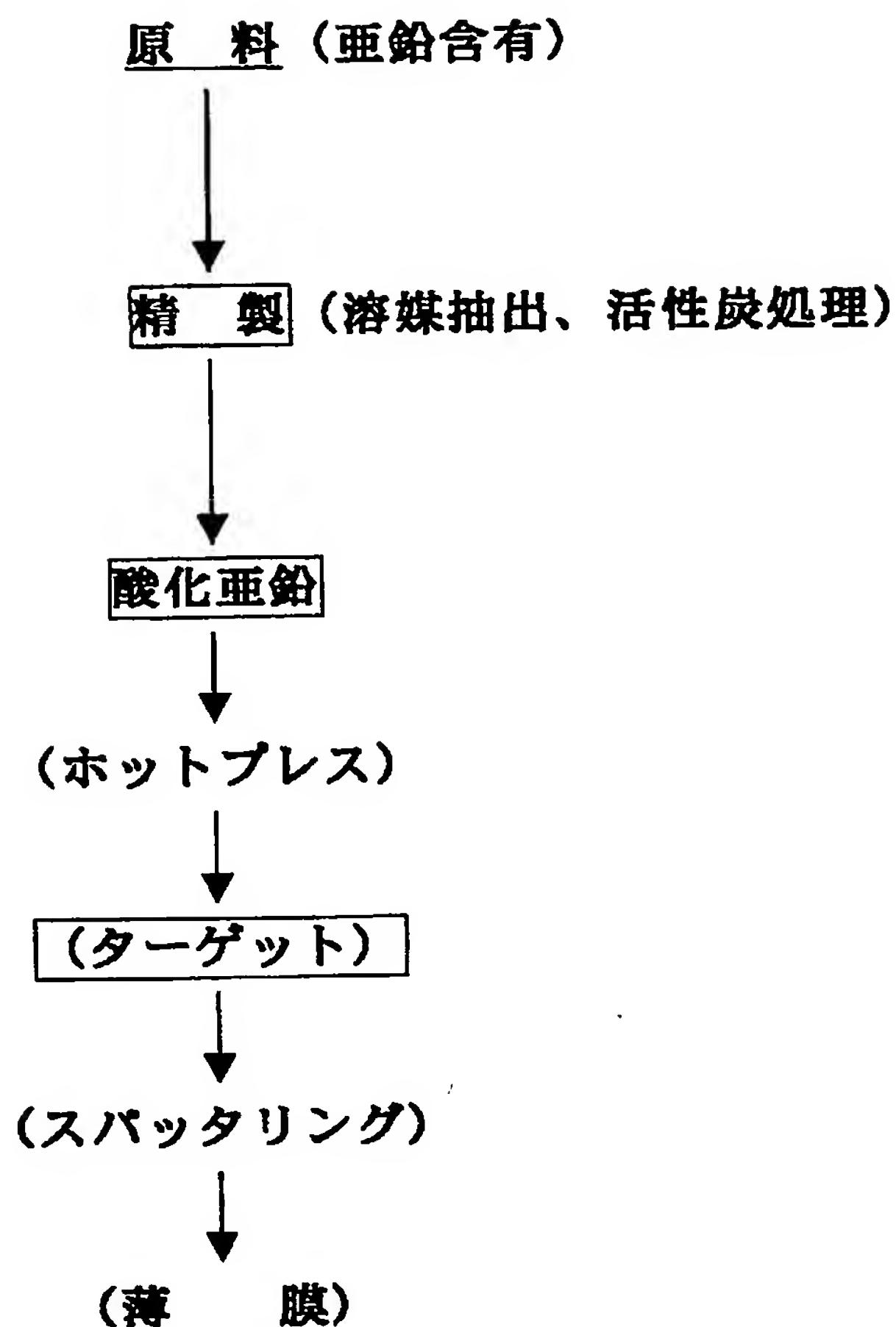
本発明は、市販の純度90wt%レベルの亜鉛含有原料を酸による溶解と、溶媒抽出、活性炭処理により、不純物を効率的に除去でき、低成本で高純度酸化亜鉛を製造できるという優れた効果を有し、半導体装置等の電子部品へのターゲット材として極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】高純度酸化亜鉛の製造方法のフローを示す図である。

【書類名】 図面
【図1】



【書類名】要約書

【要約書】

【課題】 低コストで不純物、特にC、Cl、S及びPb不純物を効率的に除去した高純度酸化亜鉛及びその製造方法及びこれを焼成して得たターゲット並びにスパッタリングによって得られる高純度酸化亜鉛薄膜を提供する。

【解決手段】 Zn含有スクラップ等の原料を酸浸出あるいは電解抽出し、これを溶媒抽出した後、さらに活性炭処理して不純物を除去し、次にこの不純物を除去した溶液をアルカリ溶液で中和して水酸化亜鉛を得、さらにこの水酸化亜鉛を焼成して酸化亜鉛とすることを特徴とする高純度酸化亜鉛粉末の製造方法。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-339317
受付番号	50301614485
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年10月 1日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 9月30日
-------	-------------

特願 2003-339317

出願人履歴情報

識別番号

[591007860]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

1999年 8月 2日

名称変更

東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

株式会社日鉱マテリアルズ

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.